

Family list**2** family member for: **JP9232077**

Derived from 1 application

1 OPTICAL ELEMENT AND MANUFACTURE THEREFOR**Inventor:** KIDIMA YASUNORI**Applicant:** SONY CORP**EC:****IPC:** H05B33/20; H01L51/50; H05B33/10 (+4)**Publication Info:** JP3831968B2 B2 - 2006-10-11

JP9232077 A - 1997-09-05

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

OPTICAL ELEMENT AND MANUFACTURE THEREFOR

Patent number: JP9232077

Publication date: 1997-09-05

Inventor: KIJIMA YASUNORI

Applicant: SONY CORP

Classification:

- international: H05B33/20; H01L51/50; H05B33/10; H05B33/12; H01L51/50; H05B33/10; (IPC1-7): H05B33/20

- european:

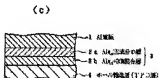
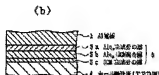
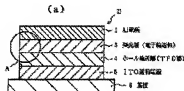
Application number: JP19960061768 19960223

Priority number(s): JP19960061768 19960223

Report a data error here

Abstract of JP9232077

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical element to stably emit the light by arranging and evaporating a host material and a guest material different in a light emitting wave length on a single evaporating boat in the same vacuum evaporation device, and a manufacturing method therefor. **SOLUTION:** In an organic EL element 21 where an ITO (indium tin oxide) transparent electrode 5, a hole transport layer 4, a light emitting layer 3 and a metallic electrode 1 are formed on a glass substrate 6, a guest material having a sublimating temperature lower than a host material of the light emitting layer 3 is arranged in the same evaporating boat, and these are sublimated according to respective sublimating temperatures, and the light emitting layer 3 is formed by doping the guest material to the host material in the object concentration distribution.



Data supplied from the esp@canet database - Worldwide

特開平9-232077

(43) 公開日 平成9年(1997)9月5日

(51) Int. Cl.⁴
H05B 33/20

識別記号

F I
H05B 33/20

審査請求 未請求 請求項の枚数 21 F D (全16頁)

(21) 出願番号 特願平8-51768

(22) 出願日 平成8年(1996)2月28日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者

鬼島 裕典

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人

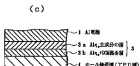
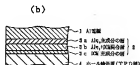
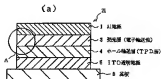
弁理士 遠坂 宏

(54) 【発明の名称】 光学的素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 同じ真鍮蒸着装置の中において、発光波長の異なるホスト材料とゲスト材料とを一つの蒸着ポート上に配置して蒸着させ、安定して発光する光学的素子及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 ガラス基板6上にITO透明電極5、ホール輸送層4、発光層3及び全周電極1が形成される有機EL素子21において、発光層3のホスト材料よりも昇華温度の低いゲスト材料を同じ蒸着ポート22の中に配置し、それぞれの昇華温度に応じて昇華させ、ゲスト材料をホスト材料に目的とする濃度分布でドーパした発光層3を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 発光領域を含む有機層が電極上に設けられている光学素子において、前記発光領域の少なくとも一部分が第1の発光材料と第2の発光材料とを含有し、これらの発光材料による発光波長が互いに異なると共に、前記第1の発光材料が、前記第2の発光材料よりも高い酸化温度を有し、かつ、電子輸送性及びホール輸送性のうち少なくとも電子輸送性を有する、光学素子。

【請求項2】 発光領域を含む有機層が電極上に設けられている光学素子において、前記発光領域の一部分が第1の発光材料と第2の発光材料とを含有し、これらの発光材料による発光波長が互いに異なると共に、前記第1の発光材料が、前記第2の発光材料よりも高い酸化温度を有し、かつ、電子輸送性及びホール輸送性のうち少なくとも電子輸送性を有し、前記発光領域の前記一部分の下又は上に、前記第1の発光材料又は前記第2の発光材料を主成分とする他の発光部分が隣接して設けられている光学素子。

【請求項3】 発光領域を含む有機層が電極上に設けられている光学素子において、前記発光領域の少なくとも一部分が第1の発光材料と第2の発光材料とを含有し、これらの発光材料による発光波長が互いに異なると共に、前記第1の発光材料が、前記第2の発光材料よりも低い酸化温度を有し、かつ、ホール輸送性及び電子輸送性のうち少なくともホール輸送性を有する、光学素子。

【請求項4】 発光領域を含む有機層が電極上に設けられている光学素子において、前記発光領域の一部分が第1の発光材料と第2の発光材料とを含有し、これらの発光材料による発光波長が互いに異なると共に、前記第1の発光材料が、前記第2の発光材料よりも低い酸化温度を有し、かつ、ホール輸送性及び電子輸送性のうち少なくともホール輸送性を有し、前記発光領域の前記一部分の下又は上に、前記第1の発光材料又は前記第2の発光材料を主成分とする他の発光部分が隣接して設けられている光学素子。

【請求項5】 第2の発光材料の含有量が発光領域において制御されている、請求項1～4のいずれか1項に記載した光学素子。

【請求項6】 第2の発光材料の含有量が発光領域において、その厚み方向に濃度勾配を有している、請求項1～4のいずれか1項に記載した光学素子。

【請求項7】 第2の発光材料が発光領域において、その厚み方向の任意の位置に分散されている、請求項1～4のいずれか1項に記載した光学素子。

【請求項8】 印加電圧に応じて、その発光スペクトルの色度に変化する、請求項1～7のいずれか1項に記載

した光学素子。

【請求項9】 光学的に透明な基体上に、透明電極、有機ホール輸送層、有機発光層及び/又は有機電子輸送層、及び金属電極が順層されている、請求項1～4のいずれか1項に記載した光学素子。

【請求項10】 有機電界発光素子として構成されている、請求項9に記載した光学素子。

【請求項11】 カラーディスプレイ用の素子として構成されている、請求項10に記載した光学素子。

【請求項12】 発光波長が互いに異なる第1の発光材料及び第2の発光材料を酸化させ、これらの発光材料を含有する発光部分を少なくとも一部に有する発光領域を有機層の少なくとも一部分として電極上に形成するに際し、前記第1の発光材料として、前記第2の発光材料よりも高い酸化温度を有し、かつ、電子輸送性及びホール輸送性のうち少なくとも電子輸送性を有する発光材料を使用する、光学素子の製造方法。

【請求項13】 発光波長が互いに異なる第1の発光材料及び第2の発光材料の少なくとも一方を酸化させることによって、これらの発光材料を含有する発光部分と、この発光部分の下又は上に隣接し、前記第1の発光材料又は第2の発光材料を主成分とする他の発光部分とを有機層の少なくとも一部分として電極上に形成するに際し、前記第1の発光材料として、前記第2の発光材料よりも高い酸化温度を有し、かつ、電子輸送性及びホール輸送性のうち少なくとも電子輸送性を有する発光材料を使用する、光学素子の製造方法。

【請求項14】 発光波長が互いに異なる第1の発光材料及び第2の発光材料を酸化させ、これらの発光材料を含有する発光部分を少なくとも一部に有する発光領域を有機層の少なくとも一部分として電極上に形成するに際し、前記第1の発光材料として、前記第2の発光材料よりも低い酸化温度を有し、かつ、ホール輸送性及び電子輸送性のうち少なくともホール輸送性を有する発光材料を使用する、光学素子の製造方法。

【請求項15】 発光波長が互いに異なる第1の発光材料及び第2の発光材料の少なくとも一方を酸化させることによって、これらの発光材料を含有する発光部分と、この発光部分の下又は上に隣接し、前記第1の発光材料又は第2の発光材料を主成分とする他の発光部分とを有機層の少なくとも一部分として電極上に形成するに際し、前記第1の発光材料として、前記第2の発光材料よりも低い酸化温度を有し、かつ、ホール輸送性及び電子輸送性のうち少なくともホール輸送性を有する発光材料を使用する、光学素子の製造方法。

【請求項16】 第2の発光材料の含有量が発光領域にお

いて制御する。請求項12～15のいずれか1項に記載した方法。

【請求項17】 第2の発光材料の含有量に発光領域の厚み方向において濃度勾配を形成する。請求項12～15のいずれか1項に記載した方法。

【請求項18】 第2の発光材料を発光領域において、その厚み方向の任意の位置に分散させる。請求項12～15のいずれか1項に記載した方法。

【請求項19】 光学的に透明な基体上に、透明電極、有機ホール輸送層、有機発光層及び／又は有機電子輸送層及び金属電極を積層する。請求項12～15のいずれか1項に記載した方法。

【請求項20】 有機電界発光素子として構成する。請求項19に記載した方法。

【請求項21】 カラーディスプレイ用の素子として構成する。請求項20に記載した方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光学的素子及びその製造方法に関し、例えば、自発光の平面型ディスプレイであって、特に、有機薄膜電界発光層に用いる有機電界発光ディスプレイに好適な光学的素子及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、マルチメディア指向の商品を初めとして、人間と機械とのインターフェースの重要性が高まってきている。人間がより快適に効率良く機械操作するためには、操作される機械からの情報を誤りなく、簡便に、瞬時に、充分量で取り出す必要があり、そのために、ディスプレイを初めとする様々な表示素子について研究が行われている。

【0003】また、機械の小型化に伴い、表示素子の小型化、薄型に対する要求も日々、高まっているのが現状である。

【0004】例えば、ノート型パーソナルコンピュータ、ノート型ワードプロセッサなどの、表層素子一体型であるラップトップ型情報処理機器の小型化には目を見張る進歩があり、それに伴い、その表示素子である液晶ディスプレイに關しての技術革新も著しいものがある。

【0005】今日、液晶ディスプレイは、様々な製品のインターフェースとして用いられており、ラップトップ型情報処理機器はもちろんのこと、小型テレビや時計、電卓を初めとして、我々の日常生活する製品に多く用いられている。

【0006】これらの液晶ディスプレイは液晶が低電圧駆動、低消費電力であるという特徴を生かし、小型から大容量表示デバイスに至るまで、人間と機械のインターフェースとして、表示素子の中心として研究されてきた。

【0007】しかし、この液晶ディスプレイは自発光性でないため、バックライトを必要とし、このバックライト駆動に、液晶を駆動するよりも大きな電力を必要とするため、結果的に内蔵蓄電池等では使用時間が短くなり、使用上の制限がある。

【0008】更に、液晶ディスプレイは、視野角が狭いため、大型ディスプレイ等の大型表示素子には適していないと共に、液晶分子の配向状態による表示方法であるので、視野角の中においても、角度によりコントラストが変化してしまうのも大きな問題である。

【0009】また、駆動方式から考えれば、駆動方式の一つであるアクティブマトリクス方式は、動画を扱うに十分な応答速度を示すが、TFT（薄膜トランジスタ）駆動回路を用いるため、画素欠陥により画素サイズの大変性が問題である。TFT駆動回路を用いることは、コストダウンの点から考えても好ましくない。

【0010】別の駆動方式である、単純マトリクス方式は、低コストである上に画素サイズの大型化が比較的容易であるが、動画を扱うに十分な応答速度を有していないという問題がある。

【0011】これに対し、自発光性表示素子は、プラズマ表示素子、無機電界発光素子、有機電界発光素子等が研究されている。

【0012】プラズマ表示素子は低圧ガス中でのプラズマ発光を表示に用いたもので、大型化、大容量化に適しているが、薄型化、コストの面で問題を抱えている。また、駆動に高電圧の交流バIASを必要とし、携帯用デバイスには適していない。

【0013】無機電界発光素子は、緑色発光ディスプレイ等が商品化されたが、プラズマ表示素子と同様に、交流バIAS駆動であり、駆動には数百V必要であり、またフルカラー化は困難であると思われる。

【0014】一方、有機化合物による電界発光現象は、1960年代前半に、強く発光を発生するアントラセン単結晶へのキャリア注入による発光現象が発見されて以来、長い期間、研究されてきたが、低輝度、単色で、しかも単結晶であったため、有機材料へのキャリア注入という基礎的研究と行われていた。

【0015】しかし、1987年にEastman Kodak社のTingらが低電圧駆動、高輝度発光が可能なアモルファス発光層を有する積層構造の有機薄膜電界発光素子を発表して以来、各方面で、R、G、Bの三色色の発光、安定性、輝度上昇、積層構造、作製方法等の研究開発が盛んに行われている。

【0016】さらに、有機材料の特徴であるが、分子設計等により様々な新規材料が発見され、直流低電圧駆動、薄型、自発光性等の優れた特徴を有する、有機電界発光表示素子のカラーディスプレイへの応用研究も盛んに行われ始めている。

【0017】有機電界発光素子（以下、有機EL素子と

称することがある。)は、1 μ m以下の膜厚であり、電圧を注入することにより電気エネルギーを光エネルギーに変換して面状に発光するなど、自発光型の表示デバイスとして理想的な特徴を有している。

【0018】図23は、従来の有機EL素子10の一例を示す。この有機EL素子10は、透明基板(例えばガラス基板)6上に、ITO(Indium Tin oxide)透明電極5、ホール輸送層4、発光層3、電子輸送層2、陰極(例えばアルミニウム電極)1を例えば真空蒸着法で順次成膜したものである。

【0019】そして、陽極である透明電極5と陰極1との間に直流電圧7を選択的に印加することによって、透明電極5から注入されたキャリアとしてのホールがホール輸送層4を経て、また陰極1から注入された電子が電子輸送層2を経て移動し、電子-ホールの再結合が生じ、そこから所定波長の発光8が生じ、透明基板6の側から観測できる。

【0020】発光層3には、例えばアントラセン、ナフタリン、フエナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、プタジエン、クマリン、アクリジン、スチルベン等の発光物質を使用し、これは、電子輸送層2に含有させることができる。

【0021】図23は、別の従来例を示すものであり、この例においては、発光層3を省略し、電子輸送層2に上記の重鉛化合物又は重鉛化合物と含有させ、電子輸送層2とホール輸送層4との界面から所定波長の発光18が生じるように構成した有機EL素子20を示すものである。

【0022】図24は、上記の有機EL素子の具体例を示す。即ち、各層順(ホール輸送層4、発光層3又は電子輸送層2)の積層体を陰極1と陽極5との間に配するが、これらの電極をマトリクス状に交差させてストライプ状に設け、輝度信号線30、シフトレジスタ内蔵の制御回路31によって時系列に信号電圧を印加し、多数の交差位置(画素)にてそれぞれ発光させるように構成している。

【0023】従って、このような構成により、ディスプレイとして効率、高画質を達成することも使用可能となる。なお、上記のストライプパターンを赤(R)、緑(G)、青(B)の各色順に配し、フルカラー又はマルチカラー用として構成することができる。

【0024】こうした有機EL素子を用いた、複数の画素からなる表示デバイスにおいて、発光する有機層順2、3、4は一般に、透明電極5と金属電極1との間に挟まれており、透明電極5側に発光する。

【0025】しかし、上記のような有機EL素子も、なお未解決の問題を有している。

【0026】例えば、有機EL素子のカラーディスプレイへの応用を行う上で、R、G、Bの三原色の安定した発光は必要不可欠な条件である。しかし、現在の発光で

は、緑色発光材料以外には、ディスプレイに应用可能な十分な安定性、色度、輝度等を兼ね備えた赤色、及び青色材料についての報告はなく、各方面で検討されているのが実情である。また、緑色発光材料として有望なアルミニウム-キノリン錯体は色度が若干ずれているのが現状である。

【0027】従って、理想的には発光層が単体の有機材料で構成され、発光するのが望ましいが、色度や輝度等の改善にはホスト-ゲスト系の発光層(ホスト材料:主たる発光材料、ゲスト材料:添加される発光材料)を作製し、調節することが必要不可欠である。

【0028】【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記のようなホスト材料及びゲスト材料の如き各発光材料を組み合わせて、印加電圧に応じて発光波長が変化し、一つの素子で様々な発光波長が得られる発光素子の如き光学素子と、これを比較的簡単に作製することが可能な製造方法を提供することにある。

【0029】【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、発光領域を含む有機層が電極上に設けられている光学素子において、前記発光領域の少なくとも一部分が第1の発光材料と第2の発光材料とを含有し、これらの発光材料による発光波長が互いに異なると共に、前記第1の発光材料が、前記第2の発光材料よりも高い酸化温度を有し、かつ、電子輸送性及びホール輸送性のうち少なくとも電子輸送性を有する、光学素子に係るものである。

【0030】本発明はまた、発光領域を含む有機層が電極上に設けられている光学素子において、前記発光領域の一部分が第1の発光材料と第2の発光材料とを含有し、これらの発光材料による発光波長が互いに異なると共に、前記第1の発光材料が、前記第2の発光材料よりも高い酸化温度を有し、かつ、電子輸送性及びホール輸送性のうち少なくとも電子輸送性を有し、前記発光領域の前記一部分の下又は上に、前記第1の発光材料又は前記第2の発光材料を主成分とする他の発光部分が層接して設けられている光学素子に係るものである。

【0031】本発明はまた、発光領域を含む有機層が電極上に設けられている光学素子において、前記発光領域の少なくとも一部分が第1の発光材料と第2の発光材料とを含有し、これらの発光材料による発光波長が互いに異なると共に、前記第1の発光材料が、前記第2の発光材料よりも低い酸化温度を有し、かつ、ホール輸送性及び電子輸送性のうち少なくともホール輸送性を有する、光学素子に係るものである。

【0032】本発明はまた、発光領域を含む有機層が電極上に設けられている光学素子において、前記発光領域の一部分が第1の発光材料と第2の発光材料とを含有し、これらの発光材料による発光波長が互いに異なると共に、前記第1の発光材料が、前記第2の発光材料より

も低い気化温度を有し、かつ、ホール輸送性及び電子輸送性のうち少なくともホール輸送性を有し、前記発光領域の前記一部分の下又は上に、前記第1の発光材料又は前記第2の発光材料を主成分とする他の発光部分が隣接して設けられている光学素子に係るものである。

【0033】本発明の各光学素子は、気化温度が互いに異なる上記の第1及び第2の発光材料を組み合わせることによって、発光領域中の各材料の濃度に分布が生じるように成膜できるため、印加電圧に応じて発光波長が変化する、一つの素子で様々な発光波長が得られる可変発光素子の如き光学素子となる。

【0034】また、発光波長が互いに異なる第1の発光材料及び第2の発光材料を気化させ、これらの発光材料を含有する発光部分を少なくとも一部に有する発光領域を有機層の少なくとも一部分として電極上に形成するに際し、前記第1の発光材料として、前記第2の発光材料よりも高い気化温度を有し、かつ、電子輸送性及びホール輸送性のうち少なくとも電子輸送性を有する発光材料を使用する、光学素子の製造方法に係るものである。

【0035】また、発光波長が互いに異なる第1の発光材料及び第2の発光材料の少なくとも一方を気化させることによって、これらの発光材料を含有する発光部分と、この発光部分の下又は上に隣接し、前記第1の発光材料又は第2の発光材料を主成分とする他の発光部分とを有機層の少なくとも一部分として電極上に形成するに際し、前記第1の発光材料として、前記第2の発光材料よりも高い気化温度を有し、かつ、電子輸送性及びホール輸送性のうち少なくとも電子輸送性を有する発光材料を使用する、光学素子の製造方法に係るものである。

【0036】また、発光波長が互いに異なる第1の発光材料及び第2の発光材料を気化させ、これらの発光材料を含有する発光部分を少なくとも一部に有する発光領域を有機層の少なくとも一部分として電極上に形成するに際し、前記第1の発光材料として、前記第2の発光材料よりも低い気化温度を有し、かつ、ホール輸送性及び電子輸送性のうち少なくともホール輸送性を有する発光材料を使用する、光学素子の製造方法に係るものである。

【0037】また、発光波長が互いに異なる第1の発光材料及び第2の発光材料の少なくとも一方を気化させることによって、これらの発光材料を含有する発光部分と、この発光部分の下又は上に隣接し、前記第1の発光材料又は第2の発光材料を主成分とする他の発光部分とを有機層の少なくとも一部分として電極上に形成するに際し、前記第1の発光材料として、前記第2の発光材料よりも低い気化温度を有し、かつ、ホール輸送性及び電子輸送性のうち少なくともホール輸送性を有する発光材料を使用する、光学素子の製造方法に係るものである。

【0038】本発明の各製造方法によって、本発明の光

学素子を比較的簡単に製造することができる。そして、各発光材料を同一の蒸着源等によって気化させること、作製プロセス上においても、設備の面においても負担が少なく、真空一貫プロセスで特性の良い有機発光素子等の光学素子を作製することが可能になる。

【0039】なお、本発明において、上記の「発光領域の一部分」とは、「第1の発光材料及び第2の発光材料の両方を含有する領域」のことである。

【0040】また、「気化」とは、「昇華：固体が直接気体になる現象、及び蒸発：液体又は固体が液体になってから気体になる現象」の両方を含む概念である。

【0041】

【発明の実施の形態】本発明に基づく光学素子は、上記の第2の発光材料の含有量が発光領域において側面され、そして、その厚み方向に濃度勾配を有し、或いは、その厚み方向の任意の位置に分散されていることが望ましい。

【0042】上記の光学素子は、印加電圧に応じて、その発光スペクトルの色度の変化が実現される。

【0043】上記の素子は、光学的に透明な基体上に、透明電極、有機ホール輸送層、有機発光層及び/又は有機電子輸送層、及び金属電極が積層されていることが望ましい。

【0044】これにより、上記の素子は、好適な有機発光素子として構成され、カラーディスプレイ用の素子としても好適なものとなる。

【0045】本発明の製造方法においては、上記の第2の発光材料の含有量を発光領域において制御し、発光領域の厚み方向において濃度勾配を形成させ、或いは、発光領域の厚み方向の任意の位置に分散させることが望ましい。

【0046】そして、光学的に透明な基体上に、透明電極、有機ホール輸送層、有機発光層及び/又は有機電子輸送層及び金属電極を積層することが望ましい。

【0047】上記の素子は、好適な有機発光素子として構成することができ、カラーディスプレイ用の素子としても好適なものとなる。

【0048】

【実施例】以下、本発明の実施例について詳細に説明する。

【0049】図1は、本発明の第1の実施例による有機EL素子の要部の断面図である。

【0050】本実施例では、図1(a)に示すように、ガラス基板6上にITO(Indium Tin Oxide)からなる透明電極5を真空蒸着法により形成し、その上に順次、TPD(N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)4,4'-ジアミノニフエニル)(構造式は図6参照)よりなるホール輸送層4、アモルファス性(以下、同様)のホストゲスト系発光層3、アルミニウムカソード電極1を真空蒸着法により積層し、有機

電界発光素子を製作している。

【0051】従って、前述した図3と同様に、この有機電界発光層を有する素子は、発光層が電子輸送層（又はホール輸送層）としての作用を兼ね備えたシングルヘテロ型の有機電界発光素子である。

【0052】この実施例によれば、発光層3をホストゲスト系発光層として、ホスト材料にアルミニウム-キノリン錯体であるA1q₁（トリス（8-キノリノール）アルミニウム）（構造式は図4参照）を用い、ホスト材料よりも昇華温度の低いゲスト材料の組み合わせとしてレーザー色素として一般に用いられているDCM（4-ジシアノメチレン-6-（ジメチルアミノ）チリル）-2-メチル-4H-ピラン（構造式は図5参照）を用い、重量比でA1q₁/DCM=6/1の組成で（後述する蒸着ポート中での組成比）で蒸着し、赤色発光素子を作製したものである。

【0053】図1(a)のA部を拡大して示した(b)図のように、発光層3は基本的にはA1q₁主成分の層3a、A1q₁+DCMの混合層3b、及びDCM主成分の層3cの3つの層から構成されている。

【0054】これらの各層は後述する蒸着装置及び蒸着方法により作製したものであるが、目的とする発光波長が得られるように、ホスト材料として昇華温度の高いA1q₁を用い、ゲスト材料として昇華温度の低いDCMをドーピングしていることが重要である。

【0055】即ち、蒸着に際して温度を上げていく場合、まず昇華温度の低いDCMが主として昇華して層3cとして蒸着し、続いて昇華温度の高いA1q₁も昇華し始めてA1q₁とDCMとの混合物が層3bとして蒸着し、DCMが昇華し終われば最後にA1q₁が主として蒸着した層3aが形成される。

【0056】しかし、厳密には層3cは、TPD層4との界面においてはDCM主成分とする層であり、DCM主成分の層3cとA1q₁+DCMの層3bとの界面に近づくに伴って、徐々にA1q₁中のDCMの量が減少することになるが、DCMの含有率が高い層である。

【0057】また、A1q₁主成分の層3aは、A1q₁+DCMの層3bとの界面近傍においてはまだDCMが豊富っており、これが漸減して金属電極1との界面においてはA1q₁がほぼ100%となり、A1q₁の含有率が高く、電子輸送性を有する層として形成される。

【0058】上記のように、本実施例の発光層3は、A1q₁+DCMの層3bと、これに溶染した発光領域部分を構成する一方側のDCM主成分の層3cと、発光領域及び電子輸送性を兼ね備えた他方側のA1q₁主成分の層3aとからなっている。そして、これらの全てが発光層の各領域を形成している。

【0059】また、上記したものとは反対に、ホスト材料の昇華温度より昇華温度の高いゲスト材料をホスト材料にドーピングすることもできる。この場合はホスト材料が

始めに昇華して蒸着するため、ホスト材料はホール輸送性を有するものとして形成される必要がある。

【0060】上記のように、ホスト材料にドーピングするゲスト材料の含有量は、後述する真空蒸着装置により任意に制御することができる。これにより、積層される厚み方向に含有されるゲスト材料の濃度勾配も任意に形成することができ、或いは、その配量も任意の位置に配することができる。

【0061】発光層3の構成も、上記した図1(b)以外に、例えば図(c)のように、DCM主成分の層3cのない構造にすることもできる。これにより、上記のものと異なる波長の発光を得ることも可能である。

【0062】これにより、様々な素子構造を有する有機EL素子の作製が可能となり、様々な発光波長が得られ、広範囲の波長領域から任意の発光を作り出すことができる。

【0063】図2は、上記したホスト材料及びゲスト材料を蒸着させるための蒸着材料の蒸着ポートの断面図であり、図3はその分解斜視図である。

【0064】図示の如く、この蒸着ポート22は、仕切り板26で仕切られた第1貯留槽25a及び第2貯留槽25bを有する本体25と、蒸気流出孔27、28を有する中蓋24と、蒸気流出孔28を有する上蓋23とより構成されている。

【0065】そして、図2に示すように、中蓋24の蒸気流出孔27は本体25の第1貯留槽25a上に位置し、同じく蒸気流出孔28は第2貯留槽25b上に位置している。また、上蓋23は空洞33aを形成している。

【0066】従って、第1貯留槽25aにはホスト材料を入れ、第2貯留槽25bにはゲスト材料を入れると、昇華温度に達して気化した材料はそれぞれの上部に設けられた蒸気流出孔27又は28から放出し、単体で、又は上蓋23の空洞33aで混合されて、上蓋23の蒸気流出孔28から外部へ放出する。

【0067】例えば、昇華温度の高い材料を貯留槽25aに、昇華温度の低い材料を貯留槽25bに入れ、蒸着を行うと、まず貯留槽25bからの材料が優先的に気化し、次に両者から気化が生じるため、得られる蒸着膜には所望の濃度分布が形成されることになる。

【0068】そして、このような容器は、図7のような真空蒸着装置11の中に蒸着源として配置されている。この装置の内部には、アーム12の下に固定された一對の支持手段13が設けられ、この双方の固定手段13、13の間には、透明ガラス基板6を下向きにし、マスク22をセットできるステージ機構（図示省略）が設けられている。そして、ガラス基板及びマスク22の下方には、支軸14aに支持されたシャッター14が設置され、その下方に所定個数の各蒸着源23又は28を配置する。各蒸着源は、電極29による抵抗加熱方式で加熱される。この加熱には、必要に応じてEB（電子線）加熱方式等も使用される。

【0069】上記の装置において、マスク22は真空用で

あり、シャッター14はホスト材料及びゲスト材料用である。そして、シャッター14は支軸14aを中心に回転し、ホスト材料及びゲスト材料の昇華温度に合わせた、材料の蒸気流を遮断するためのものである。

【0070】従って、蒸着に際し、例えば、ホスト材料の昇華温度が高く、ゲスト材料の昇華温度が低い場合は、最初はシャッター14を開放しておけば、加熱によってまずゲスト材料が昇華し、基板6上に蒸着する。こうしてゲスト材料が所定の厚みに形成されるが、ホスト材料の昇華までに時間がかかる場合には、一旦シャッター14を閉じて蒸着したゲスト材料を真空中外へ排出し、ホスト材料の昇華が始まった時点でシャッター14を開放すれば、ホスト材料とゲスト材料との混合物が蒸着されることになる。

【0071】図8は、上記の真空蒸着装置により作成した有機EL素子9の具体例を示す平面図である。即ち、サイズLが30mm×30mmのガラス基板6上に、サイズlが2mm×2mmのITO透明電極5を上記した真空蒸着装置により約100nmの厚さで蒸着後に、全面にSiO₂30を蒸着し、これを所定の図案パターンにエッチングして多数の開口31を形成し、ここに透明電極5をそれぞれ露出させる。従って、SiO₂によって2mm×2mmの発光領域(図案)PMに対し蒸着マスク22を用いて各有機層4、3及びアルミニウム電極1を順次形成する。発光層3については、上記したシャッター14を併用して、

【0072】この真空蒸着装置11においては、上記した図8のような多数の図案を有するもの以外に、サイズの大きい図案を単独に形成することもできる。

【0073】図9は、上記のようにA1q₁(ホスト材料)及びDCM(ゲスト材料)を用いて、上記した真空蒸着装置により、図1に示した如き発光層を形成し、この層内におけるA1q₁とDCMとの分光特性を示すグラフである。

【0074】これによれば、発光層3の層構造としては、まず昇華温度の低いDCMが昇華して蒸着し、DCM主成分の層が0~30nmの蒸着厚み範囲において形成され、続いて昇華温度の高いA1q₁が昇華して蒸着し、蒸着厚み60~90nmではA1q₁の主成分の層が形成される。即ち、60~90nmの蒸着厚みになれば、DCMは殆ど昇華し終わり、A1q₁が100%に近い状態と考えることができる。

【0075】この結果、DCMの場合は膜厚が0~30nmにおいて吸光度が高く、波長が500nm付近で吸収ピークを示す。

【0076】一方、A1q₁の場合は、膜厚が60~90nm(シャッターを開放し続けた状態で蒸着したときの厚みとする。)において吸光度が高く、波長400nm付近に吸収ピークを示す。

【0077】図10は、図9におけるDCMの分光特性の詳細であり、厚み10nm部の分光特性を示したものである。

る。これによれば、最初にDCMが昇華して蒸着し、ホール輸送層(図1参照)との界面近傍となる膜厚が0~10nmにおける特性曲線15a、及び膜厚が10~20nmにおける特性曲線15b、膜厚が20~30nmにおける特性曲線15cで示されるように、膜厚0~30nmのときに450~500nmの波長で吸収ピークを示し、0~30nmの膜厚部分ではDCMが主成分であることが分かる。

【0078】図11は、上記した構造の有機EL素子21のしきい値電圧特性を示すグラフである。図示の如く、電圧が10V位までは電流は殆ど流れず、10Vを過ぎて徐々に流れ始め、15V過ぎから急速に流れ出す。即ち、しきい値電圧特性が良好であることを示している。

【0079】図12は、図1(b)に示した有機EL素子21において、両電極1-5間の印加電圧に対する発光波長の変化を色度座標に示したものである。即ち、赤色領域で青色(R)に発光した発光Rが、印加電圧の増加に伴って短波長側へ移行し、発光R₁にスペクトルの色度が変化し、更に発光R₂に発光スペクトルの色度が変化し、オレンジ色に近付いたことを示している。

【0080】これは、印加電圧の増加に伴って、素子25において発光中心(再結合中心)がアノード側からカソード側へシフトすること、即ち、発光中心がDCMによる長波長側からA1q₁による短波長側へ移行し、R₁の発光位置においてはA1q₁による青色が加味されるため、全体として青色からオレンジ色に近付いていくことを図解に示すものである。

【0081】次に、上記した実施例による有機EL素子21の製造方法を説明する。

【0082】まず、30mm×30mmのガラス基板6上に膜厚約100nmで設けたITO透明電極5上に、SiO₂30を蒸着し、2mm×2mmの発光領域以外をマスクした有機電界発光素子作製のセルを作製する。

【0083】次に、このセルを図7に示した真空蒸着装置に入れ、蒸着マスクを用い、TPD(N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル))4、4'-ジアミノビフェニルを真空蒸着法により真空中で約50nmの厚みに蒸着(蒸着速度2~4Å/sec)し、ホール輸送層4を作製する。

【0084】次いで、ホスト-ゲスト系発光層用として、ホスト材料にアルミニウム-キノリン錯体であるA1q₁(トリス(8-キノリノール)アルミニウム)を用い、ホスト材料よりも昇華温度の低いゲスト材料にレーザ色素として一般に用いられているDCMを用い、重量比でA1q₁/DCM=6/1の組成比で図2及び図3のT₁蒸着ポート22に分け置き、蒸着装置11内にセットする。

【0085】そして、上記の蒸着されたホール輸送層4上にホスト-ゲスト系発光材料を層3c、3bとして、厚み約30nmの厚み(蒸着速度2~4Å/sec)に蒸着した後、シャッター14を閉じ、蒸着レートはそのまま一定に

保しながら30nm分を空昇蒸させる。その後、再びシャッター14を開け、50nmの厚みに蒸着して発光層3cを形成し、合計膜厚が20nmになるようにホスト-ゲスト系発光層3を製作する。

【0086】前述したように、これにより、図1(b)に示す如く、最初の厚さ30nmの蒸着層として、昇華温度の低いDCMによるDCM主成分の層3c、続いて昇華温度の高いA1q、を昇華し始めて両者が混合されたA1q + DCM混合層3bが形成される。そして、厚さ30nm分の空昇時によってDCMは殆ど消失し、最後の厚さ20nmの蒸着時にはA1q主成分の層3aが形成される。

【0087】その後、カソード電極としてアルミニウムを約2kAの電流に加熱（蒸着速度11~13Å/sec）して金属電極1を形成し、有機電界発光素子2を製作する。

【0088】こうして作製された有機電界発光素子の特性を測定したところ、印加電圧8Vの時の最大発光波長は650nmであり、スペクトルの形状からDCMが発光中心となっていることが明らかである。また、15Vの印加電圧に対して約1200cd/m²の輝度を得ることができた。

【0089】この素子の特徴として、分光スペクトルの測定結果から、ホール輸送層4との界面に特異的にDCMがA1q、の中心にドーピングされた発光層を形成していることが明らかであり、印加電圧の増加に伴い、発光スペクトルの色度がCIE色度座標上でA1q、の発光である緑色の成分が増加し、結果的にオレンジ色に近付いたと考えられる（図13参照）。

【0090】このことは、印加電圧の増加に伴って、発光に寄与する電子とホールの再結合中心が、ホール輸送層4と発光層との界面からカソード電極側にシフトしたことによるものと考えられる。従って、この素子は、印加電圧に応じて、赤色発光からオレンジ色発光に色度が変化する発光素子である特徴を持っているものと考えられる。

【0091】この実施例によれば、ホスト材料の昇華温度がゲスト材料の昇華温度よりも高いため、形成されるアモルファス性発光層にゲスト材料含有率の高い部分とホスト材料含有率の高い部分とが蒸着の進行と共に形成されることにより、ホスト材料含有率の高い部分が電子輸送層を兼ねると共に、ゲスト材料含有率の高い部分により特異的な発光を生じることが出来る。従って、1つの素子により、ゲスト材料による可変調、高輝度の発光が得られる。

【0092】しかも、一つの真空蒸着装置の中で、一つの蒸着ポート28を用いて、短時間で容易かつ連続的に真空一貫プロセスで蒸着することが可能であるから、従来の真空蒸着装置を特に変更することなしに、ホスト材料及びゲスト材料を発光層の積層方向における任意の部位

に配し、ゲスト材料の濃度勾配も任意に制御でき、様々な素子構造の有機EL素子を作製することができる。

【0093】これにより、印加電圧の上昇に伴って発光波長が変化する発光素子が作製され、様々な発光色及び輝度の発光波長を安定して作り出すことができる。なお、他の発光色（G、B）についても、上記の赤色（R）と同様に発光層を形成し、R、G、B三色のフルカラー又はマルチカラーの素子を作製できることは勿論である（以下、同様）。

【0094】そして、本実施例における上記した各効果は、後述する他の実施例においても同様に行われるものである。

【0095】本実施例の製造方法に反し、従来では、有機電界発光素子を作製するプロセスにおいては真空蒸着法を用いることが多く、真空一貫プロセスで、ホスト材料及びゲスト分子を二元蒸着するためには蒸着ソースが少なくとも2つは必要になり、電子輸送層、ホール輸送層、カソード電極を積層して有機電界発光素子を構成することを考えると、多くの蒸着ソースが整った蒸着機で作製する必要がある。

【0096】そして、フルカラーディスプレイへの応用において、電子輸送層、ホール輸送層、カソード電極を共通の材料を用いて構成することを考えても、発光層としてR、G、Bの三色色を考えれば、全部で6つの蒸着ソース（電子輸送層、ホール輸送層、カソード電極、R、G、Bの各発光層）が必要になってくる。このことは、真空一貫プロセスでフルカラーディスプレイを作製することが困難であることを示している。

【0097】図13は、本発明の第2の実施例による有機EL素子を示し、(a)はその要部の断面図であり、

(b)は(a)のB部の拡大図である。

【0098】本実施例においては、ホスト-ゲスト系発光層として、ホスト材料にアルミニウム-キノリン銅体であるA1q、（トリス（8-キノリンノール）アルミニウム）を用い、ホスト材料よりも昇華温度の低いゲスト材料にNile Red (Lambda Physik 社製)（構造式は図14参照）を用い、赤色発光素子を作製する。T_a蒸着ポートに重量比でA1q、/Nile Red=5/1の組成比で分け置き、発光層材料とする。

【0099】上述した第1の実施例と同様に形成した透明電極5上に、第1の実施例と同じ方法でTPD（N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ（3-メチルフェニル）4,4'-ジアミノビフェニル）を真空蒸着法により真空中で約50nmの厚みに蒸着（蒸着速度2~4Å/sec）し、ホール輸送層4を形成する。

【0100】次いで、この蒸着されたホール輸送層4の上に、ホスト-ゲスト系発光層として、層3e、3dをまず約35nmの厚み（蒸着速度2~4Å/sec）に蒸着した後、シャッター14を閉じ、蒸着レートはそのままだに保ちながら30nm分を空昇蒸させる。その後、再びシャッ

15

ター14を開け、15nmの厚みに蒸着して層3aを形成し合計膜厚が50nmになるようにホストゲスト系発光層3を作製する。

【0101】これにより、図13(b)に示すように、最初の厚さ35nmの蒸着層として、昇華温度の低いNile RedによるNile Red主成分の層3c、続いて、昇華温度の高いAlq₃も昇華し始めて両者が混合されたAlq₃+Nile Red混合層3dが形成される。そして、厚さ30nm分の空昇層によってNile Redは殆ど消失し、最後の厚さ15nmの蒸着によりAlq₃主成分の層3aが形成される。その後にかソード電極としてアルミニウムを約2kÅの厚みに蒸着（蒸着速度11〜13Å/sec）して金属電極1を形成し、有機電界発光素子22を作製する。

【0102】こうして作製された有機電界発光素子の特性を測定したところ、印加電圧9Vの時の最大発光波長は615nmであり、スペクトルの形状からNile Redが発光中心となることが明らかである。また、15Vの印加電圧に対して約100cd/m²の輝度を得ることができた。

【0103】この素子の特徴として、分光スペクトルの測定結果からホール輸送層4との界面に特異的にNile RedがAlq₃の中にドーブされた発光層を形成していることが明らかであり、印加電圧の増加に伴い、分光スペクトルの色度がCIE色度座標上でAlq₃の発光である緑色の成分が増加し、結果的にオレンジ色に近付いたと考えられる。

【0104】このことは、印加電圧の増加に伴って、発光に寄与する電子とホールの再結合中心が、ホール輸送層4と発光層との界面からカソード電極側にシフトしたことによるものと考えられる。従って、この素子は、赤色発光からオレンジ色発光に色度が変化する発光素子である特徴を持っているものと考えられる。

【0105】図15は、本発明の第3の実施例による有機EL素子を示し、(a)はその要部の断面図であり、(b)は(a)のC部の拡大図である。

【0106】本実施例においては、ホストゲスト系発光層として、ホスト材料にガリウム-キノンリン錯体であるGa₂q₂（トリス（8-キノリノール）ガリウム）を用い、ホスト材料よりも昇華温度の低いゲスト材料にレーザ色素として一般に用いられているDCMを用い、赤色発光素子を作製する。Ta蒸着ポートに重量比でGa₂q₂/DCM=6/1の組成比で分け置き、発光層材料とする。

【0107】次に、上述した第1の実施例と同様に形成した透明電極5上に、第1の実施例と同じ方法でTPD（N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ（3-メチルフェニル）4,4'-ジアミノビフェニル）を真空蒸着法により真空下で約50nmの厚みに蒸着（蒸着速度2〜4Å/sec）し、ホール輸送層4を形成する。

【0108】この蒸着されたホール輸送層4の上に、ホ

16

ストゲスト系発光層として、層3c、3gをまず約80nmの厚み（蒸着速度2〜4Å/sec）に蒸着した後、シャッター14を閉じ、蒸着レートはそのまま一定に保ちながら30nm分を空昇させる。その後、再びシャッター14を開け、20nmの厚みに蒸着して層3fを形成し、合計膜厚が50nmになるようにホストゲスト系発光層3を作製する。

【0109】これにより、図15(b)に示すように、最初の厚さ30nmの蒸着層として、昇華温度の低いDCMによるDCM主成分の層3c、続いて、昇華温度の高いGa₂q₂も昇華し始めて両者が混合されたGa₂q₂+DCM混合層3gが形成される。そして、厚さ30nm分の空昇層によってDCMは殆ど消失し、最後の厚さ20nmの蒸着によりGa₂q₂主成分の層3fが形成される。

【0110】その後に、カソード電極としてアルミニウムを約2kÅの厚みに蒸着（蒸着速度11〜13Å/sec）して、金属電極1を形成し、有機電界発光素子23を作製する。

【0111】こうして作製された有機電界発光素子の特性を測定したところ、印加電圧8Vの時の最大発光波長は650nmであり、スペクトルの形状からDCMが発光中心となることが明らかである。また、15Vの印加電圧に対して約1400cd/m²の輝度を得ることができた。

【0112】この素子の特徴として、分光スペクトルの測定結果から、ホール輸送層4との界面に特異的にDCMがGa₂q₂の中にドーブされた発光層を形成していることが明らかであり、印加電圧の増加に伴い、分光スペクトルの色度がCIE色度座標上でGa₂q₂の発光である緑色の成分が増加し、結果的にオレンジ色に近付いたと考えられる。

【0113】このことは、印加電圧の増加に伴って、発光に寄与する電子とホールの再結合中心が、ホール輸送層4と発光層との界面からカソード電極側にシフトしたことによるものと考えられる。

【0114】図16は、本発明の第4の実施例による有機EL素子を示し、(a)はその要部の断面図であり、(b)は(a)のD部の拡大図である。

【0115】本実施例においては、ホストゲスト系発光層として、ホスト材料にガリウム-キノンリン錯体であるGa₂q₂（トリス（8-キノリノール）ガリウム）を用い、そして、ホスト材料よりも昇華温度の低いゲスト材料にレーザ色素として一般に用いられているNile Redを用い、赤色発光素子を作製する。Ta蒸着ポートに重量比でGa₂q₂/Nile Red=6/1の組成比で分け置き、発光層材料とする。

【0116】次に、上述した第1の実施例と同様に形成した透明電極5上に、第1の実施例と同じ方法でTPD（N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ（3-メチルフェニル）4,4'-ジアミノビフェニル）を真空蒸着法

により真空下で約50nmの厚みに蒸着（蒸着速度2〜4Å/sec）し、ホール輸送層4を形成する。

【0117】次いで、この蒸着されたホール輸送層4の上にホストゲスト系発光層として、層3e、3hをそれぞれ約30nmの厚み（蒸着速度2〜4Å/sec）に蒸着した後、シャッター14を閉じ、蒸着レートはそのまま一定に保ちながら30nm分を空昇させる。その後、再びシャッター14を開け、20nmの厚みに蒸着して層3fを形成し、合計膜厚が50nmになるようにホストゲスト系発光層3を製作する。

【0118】これにより、図15(b)に示すように、最初の厚さ30nmの蒸着層として、昇華温度の低いNile Redの厚さ30nmの層3e、続いて、昇華温度の高いGa q、が昇華し始めて両者が混合されたGa q、+Nile Red混合層3hが形成される。そして、厚さ30nm分の空昇層によってNile Redは殆ど消失し、最後の厚さ20nmの蒸着によりGa q、主成分の層3fが形成される。

【0119】その後、カソード電極としてアルミニウムを約2kÅの厚みに蒸着（蒸着速度11〜13Å/sec）して、金属電極1を形成し、有機電界発光素子14を製作する。

【0120】こうして作製された有機電界発光素子の特性を測定したところ、印加電圧8Vの時の最大発光波長は615nmであり、スペクトルの形状からNile Redが発光中心となることが明らかである。また、15Vの印加電圧に対して約1300cd/m²の輝度を得ることができた。

【0121】この素子の特徴として、分光スペクトルの測定結果から、ホール輸送層4との界面に特長的にNile RedがGa q、の中にドーピングされた発光層を形成していることが明らかであり、印加電圧の増加に伴い、発光スペクトルの色度がCIE色度座標上でGa q、の発光である緑色の成分が増加し、結果的にオレンジ色に近付いたと考えられる。

【0122】このことは、印加電圧の増加に伴って、発光に寄与する電子とホールの再結合中心がホール輸送層4と発光層との界面からカソード電極側にシフトしたことによるものと考えられる。

【0123】図17は、本発明の第5の実施例による有機EL素子であり、(a)はその要部の断面図であり、(b)は(a)のB部の拡大図である。

【0124】この実施例においては、ホストゲスト系発光層として、ホスト材料にアルミニウム-キノリン錯体であるAl q、（トリス（8-キノリノール）アルミニウム）を用い、ホスト材料よりも昇華温度の低いゲスト材料にレーザー色素として一般に用いられているDCMを用い、赤色発光素子を作製する。T a蒸着ポートに重量比でAl q、/DCM=6/1の組成比で分け置き、発光層材料とする。

【0125】次に、上述した第1の実施例と同様に形成した透明電極5上に、第1の実施例と同じ方法で、TPD（N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ（3-メチルフェニル）4,4'-ジアミノビフェニル）を真空熱蒸法により真空下で約50nmの厚みに蒸着（蒸着速度2〜4Å/sec）し、ホール輸送層4を形成する。

【0126】次いで、この蒸着されたホール輸送層4の上に、Al q、のみを10nmの厚みに層3a'として蒸着する。このAl q、上にホストゲスト系発光層として、層3c、3dを約30nmの厚み（蒸着速度2〜4Å/sec）に蒸着した後、シャッター14を閉じ、蒸着レートはそのまま一定に保ちながら30nm分を空昇させる。その後、再びシャッター14を開け、10nmの厚みに蒸着して層3aを形成し、合計膜厚が50nmになるようにAl q、+ホストゲスト系発光層3を製作する。即ち、この発光層だけで4層構造をなしていることとなる。

【0127】この場合、図17(b)に示すように、まず、Al q、のみを入れた容器から（或いは、図2及び図3に示した蒸着ポート32において蒸着出口38のみを適当な遮蔽手段で閉じて）Al q、を昇華させてAl q、主成分の層3a'を形成後、図2及び図3に示した如き荷重T a蒸着ポート32を用い、厚さ30nmの蒸着層として、昇華温度の低いDCMによるDCM主成分の層3c、続いて、昇華温度の高いAl q、が昇華して、両者が混合されたAl q、+DCM混合層3bが形成される。そして、厚さ30nm分の空昇層によってDCMは殆ど消失し、最後の厚さ10nmの蒸着によりAl q、主成分の層3aが形成される。

【0128】その後、カソード電極としてアルミニウムを約2kÅの厚みに蒸着（蒸着速度11〜13Å/sec）して、金属電極1を形成し、有機電界発光素子15を作製する。

【0129】こうして作製された有機電界発光素子の特性を測定したところ、印加電圧15Vの時の最大発光波長は650nmであり、スペクトルの形状からDCMが発光中心となることが明らかである。また、15Vの印加電圧に対して約900cd/m²の輝度を得ることができた。

【0130】この素子の特徴として、分光スペクトルの測定結果から、発光層3の縦層方向における中心部分に特的にDCMがAl q、の中にドーピングされた発光層を形成していることである。従って、印加電圧の増加に伴い、発光スペクトルの色度がCIE色度座標上でAl q、の発光である緑色からDCMの発光である赤色の成分が増加し、結果的に薄緑色からオレンジ色を経て赤色に近付いたと考えられる。

【0131】このことは、印加電圧の増加に伴って、発光に寄与する電子とホールの再結合中心が、ホール輸送層4と発光層3の界面からカソード電極側にシフトしたことによるものと考えられる。従って、この素子は、高

印加電圧時に高輝度で赤色発光を得ることが出来る発光層の構造を有していると考えられる。

【0132】図18は、本発明の第6の実施例による有機EL素子であり、(a)はその裏面の断面図であり、(b)は(a)の下部の拡大図である。

【0133】この実施例においては、ホストゲスト系発光層として、ホスト材料にアルミニウム-キノリン錯体であるA1q₃（トリス（8-キノリノール）アルミニウム）を用い、ホスト材料よりも昇華温度の低いゲスト材料にC540（クマリン540）（構造式は図19参照）を用い、緑色発光素子を作製する。T_a蒸着ポートに重量比でA1q₃/C540 = 7/1の組成比で分け置き、発光層材料とする。

【0134】次に、上述した第1の実施例と同様に形成した透明電極5上に、第1の実施例と同じ方法で、T_a P（N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ（3-メチルフェニル）4,4'-ジアミノビフェニル）を真空蒸着法により真空中で約50nmの厚みに蒸着（蒸着速度2~4 Å/sec）し、ホール輸送層4を形成する。

【0135】次いで、この蒸着されたホール輸送層4の上に、ホストゲスト系発光層として、層3、3'を、まず約35nmの厚み（蒸着速度2~4 Å/sec）に蒸着した後、シャッター14を閉じ、蒸着レートはそのまま一定に保ちながら30分を空昇蒸着させる。その後、再びシャッター14を開け、15nmの厚みに蒸着して層3aを形成し、合計膜厚が50nmになるようにホストゲスト系発光層3を作製する。

【0136】これにより、図18(b)に示すように、最初の厚さ35nmの蒸着層として、昇華温度の低いクマリンC540によるクマリンC540主成分の層3、続いて、昇華温度の高いA1q₃が昇華して両者が混合されたA1q₃ + クマリンC540 混合層3'が形成される。そして、厚さ30nmの空昇層によってクマリンC540は殆ど消失し、最後の厚さ15nmの蒸着によりA1q₃主成分の層3aが形成される。

【0137】その後、カソード電極としてアルミニウムを約2kÅの厚みに蒸着（蒸着速度11~13 Å/sec）して、金属電極1を形成し、有機電界発光素子26を作製する。

【0138】こうして作製された有機電界発光素子の特性を測定したところ、印加電圧9Vの時の最大発光波長は535nmであり、スペクトルの形状からC540が発光中心となっていることが明らかである。また、15Vの印加電圧に対して約1150cd/m²の輝度を得ることができた。

【0139】この素子の特徴として、分光スペクトルの測定結果から、ホール輸送層4との界面に特異的にC540がA1q₃の中にドープされた発光層を形成していることが明らかであり、A1q₃が本来呈する最大発光波長520nm近辺の発光波長をC540が長波長化し、CIE 50

色度座標上での色度を改善する結果となっている。

【0140】図20は、本発明の第7の実施例による有機EL素子であり、(a)はその裏面の断面図、(b)は(a)のG層の拡大図である。

【0141】この実施例においては、ホストゲスト系発光層として、ホスト材料にT_aPD（N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ（3-メチルフェニル）4,4'-ジアミノビフェニル）を用い、ホスト材料よりも昇華温度の高いゲスト材料としてC450（クマリン450）（構造式は図21参照）を用い、青色発光素子を作製する。T_a蒸着ポートに重量比でT_aPD/C450 = 5/1の組成比で分け置き、発光層材料とする。

【0142】次に、上述した各実施例とは異なり、上述した第1の実施例と同様に形成した透明電極5上に、第1の実施例と同じ方法で、ホール輸送性のホストゲスト系発光層3m、3'を、まず約35nmの厚み（蒸着速度2~4 Å/sec）に蒸着した後、シャッター14を閉じ、蒸着レートはそのまま一定に保ちながら30分を空昇蒸着させる。

【0143】その後、再びシャッター14を開け、15nmの厚みに蒸着して層3kを形成し、合計膜厚が50nmになるようにホストゲスト系発光層3を作製する。次に、ジメチルパソフエナントロリンを真空蒸着法により真空中で約50nmの厚みに蒸着（蒸着速度2~4 Å/sec）し、電子輸送層2を形成する。

【0144】これにより、図20(b)に示すように、最初の厚さ35nmの蒸着層として、昇華温度の低いホスト材料のT_aPDによるT_aPD主成分の層3m、続いて、昇華温度の高いゲスト材料のクマリンC450が昇華して両者が混合されたT_aPD + クマリンC450 混合層3'が形成される。そして、厚さ30nmの空昇層によってT_aPDが殆ど消失し、最後の厚さ15nmの蒸着によりクマリンC450主成分の層3kが形成される。

【0145】その後、カソード電極としてアルミニウムを約2kÅの厚みに蒸着（蒸着速度11~13 Å/sec）して、金属電極1を形成し、青色用の有機電界発光素子27を作製する。

【0146】こうして作製された有機電界青色発光素子の特性を測定したところ、印加電圧12Vの時の最大発光波長は445nmであり、スペクトルの形状からC450が発光中心となっていることが明らかである。また、13Vの印加電圧に対して約400cd/m²の輝度を得ることができた。

【0147】この素子の特徴として、分光スペクトルの測定結果から、ホール輸送層を兼ねるT_aPDを主成分とする層3mとジメチルパソフエナントロリン層2との間における層3m側に特異的にクマリンC450がドープされた発光層3'kを形成し、これが発光波長を短波長化（青色化）していることが明らかである。

【0148】以上、本発明の実施例を説明したが、上述

した実施例は本発明の技術的思想に基づいて種々に変形することができる。

【0149】例えば、上述した発光材料において、ゲスト材料としては、昇降性を有する材料であれば何でもよく、また蛍光性を有する色素に限定されない。例えば、キナクリドンのような顔料でもよく、これに合うホスト材料を目的に応じて選択すればよい。

【0150】また、上述した実施例においては、青色用としてC450(クマリン450)を用いたが、赤色用として、C445(クマリン445)やC540(クマリン540)を用いてもよく、複数を混合させてもよい。更に、DCMとクマリンとの共蒸着でもよい。この場合のホスト材料としては、C450よりも蛍光波長が短波長であるPTP(p-Terphenyl)、PQP(p-Quaterphenyl)、QU1、BBQ(B1BuQ)、ニフテルPBD等のレーザー色素を用いてよい。

【0151】また、発光層の作製方法については、例えば傾斜方向の任意の部位にドーピングを行うためには、ホスト材料の組み合わせを考へて、蒸着する順番を工夫すればよい。また、ドーピングされた部分のゲスト材料の濃度均配を例示するためには、蒸着速度を変えればよい。また、発光層は、蒸着以外にも、昇華又は気化を伴う他の成膜方法でも形成可能である。発光層は、シングルヘテロ構造やダブルヘテロ構造(図20参照)を有している。

【0152】アノード電極、電子輸送層、ホール輸送層、カソード電極等の材料は上記に限るものではなく、例えばホール輸送層であるならば、ベンジジン誘導体、スチリルアミン誘導体、トリフェニルメタン誘導体、ヒドラジン誘導体等のホール輸送性有機物質を用いてもよい。同様に、電子輸送層には、ペリレン誘導体、ビススチリル誘導体、ピラジン誘導体等の電子輸送性有機物質を用いてもよい。

【0153】また、カソード電極材料については、効率良く電子を注入するために、電極材料の真空単位からの仕事関数の小さい金属を用いるのが好ましく、アルミニウム以外にも、例えば、インジウム、マグネシウム、銲、カルシウム、バリウム、リチウム等の低仕事関数金属を単体で、または他の金属との合金として安定性を高めて使用してもよい。

【0154】また、アノード電極側から有機電界発光を取り出すため、アノード電極には透明電極であるITOを用いたが、効率良くホールを注入するために、アノード電極材料の真空単位からの仕事関数が高いもの、例えば金、二酸化スズ-アンチモン混合物、酸化亜鉛-アルミニウム混合物の電極を用いてもよい。

【0155】なお、上述した実施例は、モノカラー用の有機ELを主として説明したが、発光材料を選択することによって、R、G、Bの三色を発光するフルカラー用、又はマルチカラー用の有機EL素子を用いた方法

で作製することができる。その他、本発明はディスプレイ用としてだけでなく、光源用としても使用可能な有機EL素子に適用できると共に、他の光学的用途にも適用することができる。

【0156】

【発明の作用効果】本発明は、上述した如く、発光領域の少なくとも一部分が第1の発光材料と第2の発光材料とを含有し、これらの発光材料による発光波長が互いに異なりと共に、前記第1の発光材料が、前記第2の発光材料よりも高い(或いは低い)気化温度を有し、かつ、電子輸送性及びホール輸送性のうち少なくとも電子輸送性(或いはホール輸送性)を有しているため、発光領域の形成時に前記第1又は第2の発光材料の含有率を適宜に変化若しくは分布させることができ、印加電圧に応じて発光波長が変化し、一つの素子で様々な発光波長が得られる可変調発光素子の如き光学的素子を提供することができる。

【0157】しかも、気化温度の異なる第1の発光材料と第2の発光材料を気化させ、発光領域を形成しているため、本発明の光学的素子を従来の装置を用いて比較的簡単に作製することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例による有機EL素子を示し、(a)は要部の断面図、(b)は(a)のA部拡大図、(c)は同A部を他の構成にした拡大図である。

【図2】同実施例による蒸着ポートの断面図である。

【図3】図2の分解斜視図である。

【図4】同実施例に使用したAlq₃(ホスト材料)の構造式である。

【図5】同実施例に使用したDCM(ゲスト材料)の構造式である。

【図6】同実施例に使用したTPD(ホール輸送材料)の構造式である。

【図7】同実施例に使用した真鍮蒸着装置の縦断断面図である。

【図8】同実施例による有機EL素子の平面図である。

【図9】同実施例によるAlq₃及びDCMの分光特性を示すグラフである。

【図10】図9におけるDCMの分光特性の詳細を示すグラフである。

【図11】同実施例による有機EL素子のしきい値電圧特性を示すグラフである。

【図12】同実施例による有機EL素子の色度座標図である。

【図13】本発明の第2の実施例による有機EL素子を示し、(a)は要部の断面図、(b)は(a)のB部拡大図である。

【図14】同実施例に使用したNile Red(ゲスト材料)の構造式である。

【図15】本発明の第3の実施例による有機EL素子を示

し、(a)は裏部の断面図、(b)は(a)のC部拡大図である。

【図16】本発明の第4の実施例による有機EL素子を示し、(a)は裏部の断面図、(b)は(a)のD部拡大図である。

【図17】本発明の第5の実施例による有機EL素子を示し、(a)は裏部の断面図、(b)は(a)のE部拡大図である。

【図18】本発明の第6の実施例による有機EL素子を示し、(a)は裏部の断面図、(b)は(a)のF部拡大図である。

【図19】同実施例に使用したC540(クマリン540)(ゲスト材料)の構造式である。

【図20】本発明の第7の実施例による有機EL素子を示し、(a)は裏部の断面図、(b)は(a)のG部拡大図である。

【図21】同実施例に使用したC450(クマリン450)(ゲスト材料)の構造式である。

【図22】従来の有機EL素子の一例を示す概略断面図である。

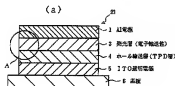
【図23】同他の有機EL素子の一例を示す概略断面図である。

【図24】同有機EL素子の具体例を示す概略各視図である。

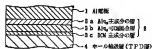
【符号の説明】

1…金属電極(カソード)、2…電子輸送層、3…発光層、3a…Alq₃主成分の層、3b…Alq₃+DCM混合層、3c…DCM主成分の層、3d…Alq₃+Nile Red混合層、3e…Nile Red主成分の層、3f…Ga q₃主成分の層、3g…Ga q₃+DCM混合層、3h…Ga q₃+Nile Red混合層、3i…Alq₃+C540混合層、3j…C540主成分の層、3k…C450主成分の層、3l…TPD+ C450混合層、3m…TPD主成分の層、4…ホール輸送層、5…ITO透明電極(アノード)、6…ガラス基板、10、20、21、22、23、24、25、26、27…有機EL素子、11…真空蒸着装置、13…支持手段、14…シャッター、28、32…蒸着層、32…蒸着ポート(蒸着頭)、33…上蓋、34…中蓋、35a…第1貯留槽、35b…第2貯留槽、36…仕切板、37、38、39…蒸気流出孔、PX…面層

【図1】



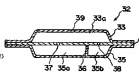
(b)



(c)



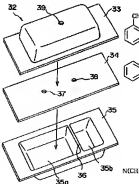
【図2】



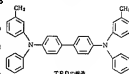
【図3】



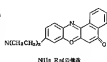
【図5】



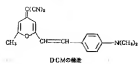
【図6】



【図14】



【図 5】

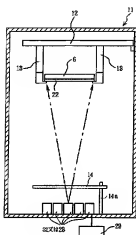


【図 21】



C450 (タマリンド 450) の構造

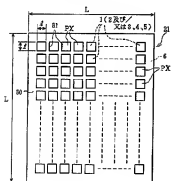
【図 7】



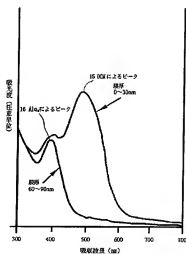
【図 19】



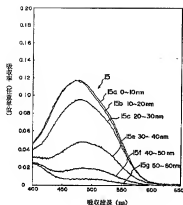
【図 8】



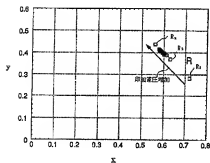
【図 9】



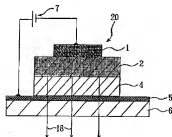
【図10】



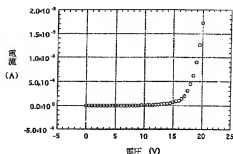
【図12】



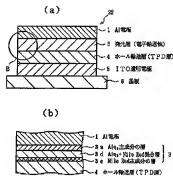
【図23】



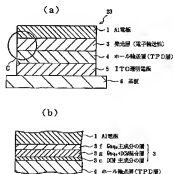
【図11】



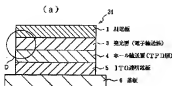
【図13】



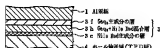
【図15】



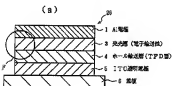
【図 16】



(b)



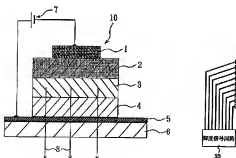
【図 18】



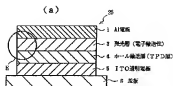
(b)



【図 22】



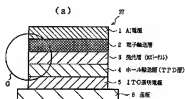
【図 17】



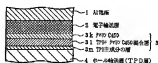
(b)



【図 20】



(b)



【図 24】

